## Use of new and known N-acylated pyroglutamic acid derivs. - as activator for inorganic peroxy cpds., in bleaching, washing, cleaning and disinfecting compsns.

## Patent Number: DE4338922

International patents classification: C11D-003/39 A01N-059/00 A61L-002/16 C07D-207/27 C07D-207/28 C07D-487/16 C11D-003/28 D06L-003/02

• Abstract :

DE4338922 A N-Nonanoyl-pyroglutamic acid and its alkali salts are new.

Also claimed is the use of N-acylpyroglutamic acid derivs. of formula (I) or (II) as activators for inorganic peroxy cpds. in aq. systems, esp. in bleaching, cleaning, washing and disinfecting liquors. R1 = H, 1-4C alkyl, alkali metal or NH4; R2 = 1-11C satd. or olefinically unsatd. hydrocarbon gp., (where the longest chain is opt. broken by ether bridge(s), (opt. substd. by 1 or 2 COOH, 1-3C alkoxy, -N(1-3C)alkyl)3+Cl- or opt. mono- or di-substd. Ph)) or opt. mono- or di-substd.-R-Ph, or a gp. of formula (a); R = 1-4C alkyl, COOH, -SO2H, CN, -N(1-3C alkyl)3+Cl- or NO2; n = 2-12. ADVANTAGE - (I) has activator activity equal to that of EDTA on cotton soiled with tea, coffee, red wine, curry, tomato ketchup or clay, and better activity when the soil was tomato. (Dwg.0/0)

• Publication data:

Patent Family: DE4338922 A1 19950518 DW1995-25 C11D-

003/39 10p \* AP: 1993DE-4338922 19931115

WO9514075 A1 19950526 DW1995-26 C11D-003/39

AP: 1994WO-EP02569 19940803

EP-729503 A1 19960904 DW1996-40 C11D-003/39 Ger FD:

Based on WO9514075 AP: 1994EP-0926143 19940803; 1994WO-

EP02569 19940803 DSR: DE FR GB IT <u>Priority n</u>°: 1993DE-4338922 19931115

Covered countries: 4
Publications count: 3

Cited patents: EP-135444; EP-399584; EP-427224 1.Jnl.Ref

· Accession codes :

Accession N°: 1995-186717 [25] Sec. Acc. n° CPI: C1995-086772

Sec. Acc. n° non-CPI: N1995-146201

• <u>Derwent codes</u>: <u>Manual code</u>: CPI: D09-A01A D11-B01D

E06-D16 E07-D03

<u>Derwent Classes</u>: D22 D25 E13 P34 <u>Compound Numbers</u>: 9525-A5801-U

9525-A5802-N 9525-A5802-U

• Patentee & Inventor(s):

Patent assignee : (DEGS) DEGUSSA AG Inventor(s) : DEL GROSSO M; THIELE G

• Update codes :

Basic update code:1995-25 Equiv. update code:1995-26

Others :

Image Copyright

Derwent 2002

	t	•
	•	

P 43 38 922.8

Freigericht (DE).

# PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

- (51) Internationale Patentklassifikation 6: (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/14075 C11D 3/39 A1 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. Mai 1995 (26.05.95)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/02569 (81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT,
- (22) Internationales Anmeldedatum: 3. August 1994 (03.08.94) LU, MC, NL, PT, SE). (30) Prioritätsdaten:
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): DE-GUSSA AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Weiss-
- frauenstrasse 9, D-60311 Frankfurt (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): THIELE, Georg [DE/DE]; Richard-Wagner-Strasse 34, D-63452 Hanau (DE). DEL

GROSSO, Michael [DE/DE]; Waldstrasse 23, D-63579

Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.

#### (54) Title: ACTIVATORS FOR INORGANIC PEROXY COMPOUNDS

## (54) Bezeichnung: AKTIVATOREN FÜR ANORGANISCHE PERSAUERSTOFFVERBINDUNGEN

15. November 1993 (15.11.93) DE

#### (57) Abstract

The invention concerns the use of N-acylated pyroglutamic acid derivatives of the formula (I ou II), in which R1 is preferably H or Na and R2 is an optionally substituted aliphatic or aromatic hydrocarbon group, preferably a straight-chain alkyl group, as activators for inorganic peroxy compounds in aqueous systems, in particular for low-temperature bleaches. The invention also concerns bleaching, washing, cleaning and disinfecting agents containing such activators. The bleaching power of the compounds identified as activators is at least equivalent to that of tetraacetylethylenediamine (TAED) and exceeds it in some cases.

#### (57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von N-acylierten Pyroglutaminsäurederivaten der Formel (I) oder (II), worin R<sup>1</sup> bevorzugt H oder Na und R<sup>2</sup> ein aliphatischer oder aromatischer, gegebenenfalls substituierter Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise ein linearer Alkylrest ist, als Aktivator für anorganische Persauerstoffverbindungen in wäßrigen Systemen, insbesondere für die Niedrigtemperaturbleiche. Die Erfindung betrifft ferner solche Aktivatoren enthaltende Bleich-, Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel. Die als Aktivatoren erkannten Verbindungen reichen bezüglich ihrer Bleichleistung an das Niveau des TAED heran und übertreffen dieses in einigen Fällen.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

ΑT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BB		GN	Guinea	NL	Niederlande
BE	Belgien	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	IE	Irland	PL	Polen
BJ	Benin	IT	Italien	PT	Portugal
BR	Brasilien			RO	Rumānien
BY	Belarus	JP	Japan Kanna	RU	Russische Föderation
CA	Kanada	KE	Kenya	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SI	Slowenien
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan		
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
		MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FI	Finnland	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FR	Frankreich	1471.4	mongo		

## Aktivatoren für anorganische Persauerstoffverbindungen

#### Beschreibung

- Die Erfindung richtet sich auf die Verwendung von Nacylierten Pyroglutaminsäurederivaten als Aktivatoren für anorganische Persauerstoffverbindungen, wie insbesondere Wasserstoffperoxid und Wasserstoffperoxid freisetzende Verbindungen. Die Erfindung richtet sich ferner auf
- 10 Bleich-, Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, welche diese Aktivatoren enthalten.
  - Anorganische Persauerstoffverbindungen werden als Oxidationsmittel in Bleich-, Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmitteln eingesetzt, um die Wirkung derartiger
- 15 Mittel zu verbessern. Als Persauerstoffverbindungen kommen insbesondere Wasserstoffperoxid und solche Stoffe zum Einsatz, welche in wäßriger Lösung Wasserstoffperoxid freisetzen, wie Perborate und Percarbonate. Die Wirkung der anorganischen Persauerstoffverbindungen hängt außer vom pH-
- 20 Wert maßgeblich von der Temperatur ab. Während bei Temperaturen oberhalb etwa 80 °C eine gute Wirkung erzielt wird, ist bei der Verwendung der genannten anorganischen Persauerstoffverbindungen bei niedrigeren Temperaturen, insbesondere bei 60 °C oder 40 °C oder darunter, die
- 25 Mitverwendung sogenannter Aktivatoren erforderlich. Bei den Aktivatoren handelt es sich überwiedend um N-Acyl- oder O-Acylverbindungen. In wäßriger Phase bilden sich aus den anorganischen Persauerstoffverbindungen und den Aktivatoren Percarbonsäuren, welche ein höheres Oxidationspotential als
- 30 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und dieses freisetzende Verbindungen aufweisen und daher auch im Niedertemperaturbereich eine gute Wasch-, Reinigungs-, Bleich- und Desinfektionswirkung entfalten.

Unter den N-Acylverbindungen sind zahlreiche Stoffklassen als Aktivatoren vorgeschlagen worden, darunter: N,N,N',N'-Tetraacetyl-glykoluril (TAGU), N,N'-Di(alkoxycarbonyl)-hydantoine (US 3,928,223), N-Mono- und N,N'-Di(C1- bis C4)alkanoyl-hydantoine (DE-A 14 67 582 und DE-C 19 49 561), N-(C1- bis C4)Alkyloxycarbonylsuccinimide (US 3,928,223) und N,N'-Diacyl-2,5-diketopiperazine (DE-A 20 38 106). Trotz dieser Vielfalt konnte sich im Markt von den N-Acylverbindungen im wesentlichen nur TAED durchsetzen. Sowohl beim TAED als auch bei etlichen anderen N-Acylverbindungen werden nicht alle Acylgruppen in die entsprechenden Percarbonsäuren überführt – aus TAED entstehen maximal 2 Mol Peressigsäure.

In Anbetracht des wachsenden Bedarfs an Wasch-, Bleich-,
Reinigungs- und Desinfektionsmitteln für den
Niedertemperaturbereich besteht auch ein Interesse an
weiteren Aktivatoren auf der Basis von N-Acylverbindungen,
welche im wesentlichen an das Eigenschaftbild des TAED
heranreichen und/oder dieses in dem einen oder anderen
Punkt übertreffen. Die Aktivatoren sollten nach Möglichkeit
aus leicht verfügbaren und biologisch abbaubaren Rohstoffen
zugänglich sein.

Gefunden wurde, daß sich N-acylierte Pyroglutaminsäurederivate der Formel (I)

25

oder allgemeinen Formel (II)

30

worin bedeuten:

- $R^1$  Wasserstoff,  $C_1$  bis  $C_4$ -Alkyl, Alkalimetall oder Ammonium,
- 5 R<sup>2</sup> linearer oder verzweigter gesättigter oder olefinisch ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 11 C-Atomen, dessen längste Kette durch eine oder mehrere Etherbrücken unterbrochen sein kann und der zusätzlich ein oder zwei Substituenten aus der Reihe Carboxy, C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkoxy, -N((C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl)<sub>3</sub>+Cl<sup>-</sup>, Phenyl oder ein- oder zweifach substituiertes Phenyl aufweisen kann,

oder Phenyl oder ein- oder zweifach substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl, Carboxy, -SO<sub>3</sub>H, -CN, -N(( $C_1$ - $C_3$ )alkyl)<sub>3</sub>+Cl<sup>-</sup> oder -NO<sub>2</sub> sein können,

oder ein Rest der allgemeinen Formel (III)

20

wobei  $R^1$  die vorgenannte Bedeutung hat und n für eine ganze Zahl zwischen 2 und 12 steht,

als Aktivatoren für anorganische Persauerstoffverbindungen in wäßrigen Systemen, insbesondere in Bleich-, Reinigungs-, Wasch- und Desinfektionsflotten, gut verwenden lassen.

Bei der bevorzugten Verbindung gemäß Formel (I), welche in Form ihrer Diastereomeren vorliegen kann, handelt es sich um Cyclo-[pyroglutamyl-pyroglutamyl], das auch als Tetrahydro-dipyrrolo[1,2-a; 1',2'-d]pyrazin-3,5,8,10-tetraon bezeichnet wird. Die Verbindung gemäß Formel (I)

ist bekannt - GB 1 068 814 und J. Amer. Chem. Soc. (1952), Vol. 74, 2859-2864 - sie war bisher aber nicht als Aktivator bekannt. Die Verbindung (I), welche in einfacher Weise aus racemischer oder optisch aktiver

5 Pyroglutaminsäure und Essigsäureanhydrid erhältlich ist, kann sowohl als N-acyliertes Pyrrolidon als auch als N-acyliertes Diketopiperazin aufgefaßt werden. Die optisch aktive Ausgangsverbindung L-Pyroglutaminsäure ist leicht aus auf fermentativem Wege erhältlicher L-Glutaminsäure 10 zugänglich.

Uberraschenderweise erwies sich das N-acylierte
Pyroglutaminsäurederivat der Formel (I) als sehr wirksamer
Aktivator: Im Mittel über sechs Testanschmutzungen auf
Baumwolle (angeschmutzt mit Tee, Kaffee, Rotwein, Curry,
15 Tomatenketchup und Lehm) reicht die Bleichwirksamkeit

Als Aktivator verwendbare N-acylierte racemische oder optisch aktive Pyroglutaminsäurederivate der allgemeinen

übertrifft diese bei Anschmutzungen wie Tomate deutlich.

dieses Aktivators an diejenige des TAED's heran und

- 20 Formeln (II) und (III) sind durch Acylierung von DL-, Loder D-Pyroglutaminsäure mit einem Acylhalogenid oder
  Carbonsäureanhydrid in an sich bekannter Weise erhältlich.
  Einige der erfindungsgemäß als Aktivator verwendbaren NAcylpyroglutaminsäuren, wie N-Acetylpyroglutaminsäure,
- 25 waren zwar bekannt- Chem. Pharm. Bull 29(9), 2699-2701
   (1981) nicht jedoch deren Verwendbarkeit als Aktivatoren.
  Bisher nicht beschriebene Verbindungen der Formel (II), wie
  N-Hexanoyl-, N-Heptanoyl, N-Octanoyl und
  N-Nonanoylpyroglutaminsäure, und unter die Formel (III)
- 30 fallende Verbindungen, wie N,N'-Dodecan-1,12-dioyl-di-2pyrrolidon-5-carbonsäure, aus welcher in Gegenwart von
  Wasserstoffperoxid die als besonders bleichwirksam bekannte
  Diperoxydodecandisäure in situ gebildet wird, lassen sich
  in analoger Weise wie die vorbekannten Stoffe aus
- 35 Pyroglutaminsäure und den Säurehalogeniden der

steht.

Monocarbonsäuren (für Aktivatoren gemäß Formel (II))
beziehungsweise α,ω-Dicarbonsäuren (für Aktivatoren gemäß
Formel (III)) herstellen. Aktivatoren gemäß Formel (II)
erwiesen sich, obgleich pro Mol nur ein Mol Persäure
gebildet werden kann, als überraschend wirksam: Bei
gewichtsgleichem Einsatz ist die Bleichwirkung dieser
Aktivatoren bei der 60 °C-Wäsche vergleichbar mit
derjenigen von TAED.

- Bei den Aktivatoren gemäß Formel (II) bzw. (III) bedeutet

  der Rest R<sup>1</sup> H, Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl oder in
  Form des Kations Li, Na, K oder NH<sub>4</sub>. Bevorzugt werden
  Stoffe mit R<sup>1</sup> gleich H oder Alkalimetall, insbesondere Na.
  Im Prinzip kann R<sup>1</sup> auch für ein Äquivalent eines
  Erdalkalimetalls stehen, solche Stoffe werden aber nicht

  bevorzugt, um den an sich unerwünschten Gehalt an
  Erdalkaliionen in den Wasch- und Bleichflotten nicht zu
  erhöhen. Ausgehend von Pyroglutaminsäure oder
  Pyroglutamaten zur Herstellung der Aktivatoren gelangt man
  unmittelbar zu Stoffen mit der bevorzugten Bedeutung für

  R<sup>1</sup>. Durch Überführung von R<sup>1</sup> gleich H in R<sup>1</sup> gleich Na kann
  die Löslichkeit von Verbindungen der Formel (II) erhöht
  werden, was inbesondere zweckmäßig ist, wenn R<sup>2</sup> ein für
  einen längeren Kohlenwasserstoffrest, Benzyl oder Phenyl
- Die Bedeutung für R<sup>2</sup> kann, wie schon ausgeführt, sehr unterschiedlich sein. Besonders zweckmäßig steht R<sup>2</sup> für eine lineare Alkylgruppe mit 1 bis 11 C-Atomen, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Decyl, Undecyl. Olefinische Kohlenwasserstoffreste, wie Vinyl,
- 30 Allyl, Propen-2-yl, sind möglich, werden aber weniger bevorzugt. Die Zahl und Größe der Substituenten am Kohlenwasserstoffrest wird im allgemeinen niedrig gehalten, um das Molekulargewicht der resultierenden Percarbonsäure zu begrenzen. Als aromatischer Rest R<sup>2</sup> wird außer Phenyl

substituiertes Phenyl mit vorzugsweise einer oder zwei Carboxy- oder Sulfogruppen bevorzugt.

Verbindungen vom Formeltyp (III) sind neu. Besonders zweckmäßig steht n für 2, 3, 4 und 10. Die zur Herstellung 5 dieser Verbindungen erforderlichen Dicarbonsäuren, nämlich Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure und Dodecandisäure, deren Dichloride mit 2 Mol Pyroglutaminsäure unter Bildung von (III) umgesetzt werden, sind leicht verfügbar. R<sup>1</sup> ist auch bei den Stoffen der 10 Formel (III) vorzugsweise Wasserstoff oder Natrium.

Die erfindungsgemäße Verwendung betrifft die Aktivierung anorganischer Persauerstoffverbindungen, insbesondere  $\rm H_2O_2$  und solche Verbindungen, welche in wäßriger Phase Wasserstoffperoxid freisetzen. Hervorzuheben sind

15 Perborate, insbesondere Natriumperborat-monohydrat,
Natriumperborat-tetrahydrat, superoxidiertes
Natriumperborat, und Natriumpercarbonat (2 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).
Einsetzbar sind auch Perphosphate, Persilikate und
Persulfate. Bei der Aktivierung können auch mehrere

20 anorganische Perverbindungen zugegen sein.

- Bei der Verwendung werden anorganische Persauerstoffverbindungen und Aktivatoren in einem Verhältnis von 1 Mol Aktivatuerstoff zu 0,05 bis 1 Mol, vorzugsweise 1 zu 0,1 bis 0,5 Mol Aktivator eingesetzt.
- Die erfindungsgemäß zu verwendenden Aktivatoren können zur Aktivierung in reiner Form oder mit Hilfsstoffen, wie Granulierhilfsmitteln, Stabilisatoren, pH-regulierenden Stoffen, eingesetzt werden; geeignete Zugabeformen sind Pulver, Pasten, Tabletten, Granulate oder umhüllte
  30 Granulate.

Je nach Verwendungszweck können die Aktivatoren und anorganischen Persauerstoffverbindungen außer in rein wäßriger Phase auch in wäßrig-organischer Phase zum Einsatz kommen. Ein rein wäßriges Milieu liegt bei den üblichen Wasch-, Bleich- und Reinigungsflotten vor. Ein wäßrig- organisches Milieu kann bei Anwendungen zur Desinfektion sowie bei technischen Oxidationsprozessen zweckmäßig sein.

- Der pH-Wert des Reaktionsmediums kann zwischen etwa 4 und 13 liegen, vorzugsweise wird aber im alkalischen Bereich, meist bei pH 8 bis 11, gearbeitet, da in diesem Bereich sowohl die in situ-Bildung der organischen Persäure gut abläuft als auch die Stabilität der Perverbindungen
- 10 befriedigend ist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung richtet sich auf Bleich-, Wasch-, Reinigungs- und Desinfektionsmittel, welche eine anorganische Persauerstoffverbindung und einen Aktivator aus der Reihe der erfindungsgemäß verwendbaren und vorstehend beschriebenen N-acylierten

Pyroglutaminsäuren der Formel (I), (II) oder (III) enthalten.

In den Mitteln können ein oder mehrere anorganische Persauerstoffverbindungen sowie ein oder mehrere

20 Aktivatoren, darunter mindestens ein erfindungsgemäßer und bei Bedarf auch handelsübliche oder andere vorbekannte Aktivatoren enthalten sein.

Erfindungsgemäß zu verwendende Aktivatoren und anorganische Persauerstoffverbindungen können mit allen üblichen

- Bestandteilen von Wasch- und Bleichmitteln kombiniert werden, um zu Wasch- und Bleichmitteln zu gelangen, welche zur Textilbehandlung im Nieder- und Mitteltemperaturbereich, aber auch zur Kochwäsche geeignet sind.
- 30 Hauptbestandteile solcher Wasch- und Bleichmittel sind, neben den erwähnten Perverbindungen und Aktivatoren, Gerüststubstanzen (Builder) und Tenside. Unter den Buildern sind insbesondere Natriumaluminiumsilikate (Zeolithe),

kondensierte Phosphate, Alkalisilikate, Alkalicarbonate, komplexierende Aminocarbonsäuren, Polyphosphonsäuren, mehrwertige Hydroxycarbonsäuren sowie Polycarbonsäuren und Salze der genannten Säuren zu nennen. Unter den Tensiden 5 sind insbesondere nichtionische Tenside, wie Fettalkoholund Alkylphenol-polyethylenglykolether sowie langkettige Alkylglykoside, und anionische Tenside, wie Alkylbenzolsulfonate und Sulfate von Fettalkoholen und Polyethylenglykolmonoethern, hervorzuheben. Weitere Stoffe 10 der Wasch- und Bleichmittel sind Elektrolyte, pHregulierende Stoffe, Stabilisatoren, Schaumregulatoren, Vergrauungsinhibitoren, optische Aufheller, Enzyme, Avivagemittel. Die in derartigen Mitteln zu verwendenden Stoffe und Einsatzmengen sind dem Fachmann bekannt - eine 15 Übersicht nebst Literatur vermittelt H.G. Hauthal in "Chemie in unserer Zeit" 26 (1992) Nr.6, 293-303).

Ublicherweise setzen sich erfindungsgemäße Wasch- und Bleichmittel etwa wie folgt zusammen:

	5 bis 30 Gew%,	vorzugsweise 10 bis 25 Gew%
20		anionische und/oder nichtionische
		Tenside,
	5 bis 60 Gew%,	vorzugsweise 20 bis 40 Gew%
		Gerüstsubstanzen aus der Gruppe
		Natriumaluminiumsilikate, kondensierte
25		Phosphate, Alkalisilikate,
		Alkalicarbonate, und deren
		Mischungen,
	0 bis 20 Gew%,	vorzugsweise 1 bis 8 Gew%
		Gerüstsubstanzen aus der Gruppe
30		komplexierender Aminocarbonsauren,
		Polyphosphonsäuren, Polycarbonsäuren
		oder deren Salze sowie deren
		Mischungen,
	2 bis 35 Gew%,	vorzugsweise 10 bis 25 Gew%
35		anorganische Persauerstoffverbindungen

aus der Gruppe Natriumperborate und Natriumpercarbonat,

0,3 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% erfindungsgemäß zu verwendende N-acylierte
Pyroglutaminsäurederivate als

Aktivatoren

ad 100 % übliche Hilfsstoffe und Wasser

Reine Bleichmittel, wie sie als Zusatzmittel für 10 bleichmittelfreie Waschmittel zur Anwendung gelangen können, setzen sich im allgemeinen wie folgt zusammen:

5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 15 bis 35 Gew.-%, anorganische Persauerstoffverbindungen, insbesondere Na-perborat-monohydrat 15 oder - tetrahydrat oder/und Natriumpercarbonat, 2 bis 50 Gew.-%, insbesondere 5 bis 25 Gew.-% erfindungsgemäß zu verwendende N-acylierte Pyroglutaminsäurederivate 20 als Aktivatoren, 0 bis 5 Gew.-% Peroxidstabilisatoren, wie Wasserglas und Komplexbildner,

25 Erfindungsgemäße Reinigungsmittel enthalten im allgemeinen Tenside, Builder, Persauerstoffverbindungen und erfindungsgemäß zu verwendende Aktivatoren; Scheuermittel enthalten zusätzlich abrasiv wirkende Bestandteile.

pH-regulierende Mittel

andere übliche Hilfsstoffe.

0 bis 40 Gew.-%

ad 100 Gew.-%

Erfindungsgemäße Desinfektionsmittel basieren im
30 allgemeinen auf einer Kombination aus anorganischen
Perverbindungen und erfindungsgemäß zu verwendende
Aktivatoren sowie Hilfsstoffen aus der Reihe der
Stabilisatoren, Tenside, pH-regulierenden Stoffe und,
sofern erwünscht, organischen Lösungsmitteln und anderen

mikrobioziden Stoffen als die aus den Aktivatoren und Perverbindungen entstehenden Persäuren.

#### Beispiel 1

5 Cyclo-[pyroglutamyl-pyroglutamyl] (I)
280 g (2,2 Mol) L-Pyroglutaminsäure und 568 g (5,6 Mol)
Essigsäureanhydrid wurden 4 h unter Rückfluß gerührt.
Überschüssiges Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer
entfernt, der verbliebene Rückstand mit 300 ml H<sub>2</sub>O versetzt
10 und intensiv gerührt. Nach Filtration und Trocknung wurden
79 g als farbloser Feststoff erhalten. Die <sup>1</sup>H-NMRspektroskopischen Daten stehen mit der Struktur im
Einklang.

#### 15 Beispiel 2

N-Acetyl-2-pyrrolidon-5-carbonsaure 77,6 g (0,6 Mol) DL-Pyroglutaminsäure und 121,6 g (1,2 Mol) Triethylamin wurden in 800 ml Acetonitril vorgelegt und unter Rühren bei Eisbadtemperatur eine Lösung aus 67,2 g 20 (0,6 Mol) Acetylchlorid in 400 ml Acetonitril innerhalb von 15 min zugetropft. Anschließend ließ man 1 h bei Raumtemperatur rühren, filtrierte die Reaktionsmischung, entfernte das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer, nahm den Rückstand in 2 l H2O auf und stellte mit KOH-Lösung auf 25 einen pH-Wert von 6. Es wurde mit Essigester gewaschen und der pH-Wert der wäßrigen Lösung auf 2 eingestellt. Nachfolgende Extraktion mit Essigester und Trocknung der organischen Phase (MgSO<sub>4</sub>) ergaben nach Entfernen des Lösungsmittels und Kugelrohrdestillation 20 g als farbloses 30 Öl. Die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Daten stehen mit der Struktur im Einklang.

#### Beispiel 3

N-Nonanoyl-2-pyrrolidon-5-carbonsäure

19,4 g (0,15 Mol) L-Pyroglutaminsäure wurden mit 30,4 g
(0,3 Mol) Triethylamin in 100 ml Acetonitril vorgelegt und
5 innerhalb von 20 Minuten 26,5 g (0,15 Mol) Nonanoylchlorid
bei 20 °C zugetropft. Anschließend ließ man 4 h bei 50 °C
rühren, filtrierte die Reaktionsmischung, entfernte das
Lösungsmittel des Filtrats im Rotationsverdampfer, nahm den
Rückstand in H<sub>2</sub>O auf und stellte die schwach saure Lösung
10 mit Kaliumhydroxid neutral. Die wäßrige Phase wurde mit
Essigsester gewaschen, auf einen pH-Wert von 2 gestellt,
mit Essigester extrahiert, getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und das
Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt. Es wurden
26,3 g als farblosen Feststoff erhalten. Die <sup>1</sup>H-NMR15 spektroskopischen Daten stehen mit der Struktur im
Einklang.

#### Beispiel 4

N-Nonanoyl-2-pyrrolidon-5-carbonsäure-natriumsalz

20 Das gemäß Beispiel 3 hergestellte Produkt wurde in 100 ml

Ethanol gelöst, die Lösung mit zur Carbonsäure äquivalenter

Menge ethanolischer NaOH (1-molar) versetzt; anschließend

wurde das Lösungsmittel entfernt.

#### 25 Beispiel 5

Persäurebildung aus Aktivatoren gemäß Beispiel 1 bis 4 und deren Stabilität:

Zu jeweils 1 Liter Wasser, auf 40 °C temperiert, wurden 8 g eines bleichmittelfreien zeolithhaltigen Waschmittel-30 Turmpulver, 1,5 g Natriumperborat-monohydrat (Pbmh) und 0,5 g Aktivator zugegeben. In bestimmten Zeitabständen wurden 100 ml-Proben entnommen, diese sofort auf ein Gemisch aus 250 g Eis und 15 ml Eisessig gegeben und anschließend nach Zugabe von Kaliumjodid mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung und Stärke als Indikator titriert.

5 Unter den angegebenen Bedingungen wurden nur die in situ gebildeten Persäuren erfaßt. Die Ergebnisse - Gehalt Äquivalente Persäure in Zeitabhängigkeit - folgen aus Tabelle 1.

#### 10 <u>Tabelle 1</u>: Persäurebildung und -stabilität

Aktivator gemäß Beispiel	1	2	3	4
Zeit (Min)	P		Äquivalent ssen)	е
2	1,23	0,17	0,15	0,25
10	0,76	0,54	0,42	0,52
20	0,46	0,59	0,57	0,58
30	0,21	0,53	0,59	0,56
40		0,50	0,59	0,52
50		0,45	0,55	0,46

Aus dem Verlauf der Persäurebildung und deren Abbau ist erkennbar, daß der Aktivator gemäß Beispiel 1 unter den Testbedingungen gut löslich ist und nach kurzer Zeit etwa 62 % der theoretisch möglichen Persäuremenge verfügbar ist. Die Aktivatoren der Beispiele 2 bis 4 zeigen eine höhere Stabilität der gebildeten Persäure. Die Persäurebildung wird durch Verwendung eines Aktivators in der Salzform gegenüber demjenigen in der Säureform beschleunigt.

#### Beispiel 6

Bleichleistung der Aktivatoren an Geweben (Baumwolle; WFK-Tomatenketchup) mit Testanschmutzungen in einem Laborwaschgerät bei 40 °C.

5 Die Prüfung erfolgt im Launderometer (Typ Atlas) unter Verwendung eines bleichmittel- und aktivatorfreien handelsüblichen Waschmittels aus dem US-Markt (TIDE-Ultra®).

Waschflotte:

200 ml

10 Wasserhärte:

5°d

Temperatur:

40 °C

Spülen:

Leitungswasser 3\*30 s

Flottenverhältnis:

1:20 Ca:Mg = 2,7:1

Waschzeit:

15 Min.

Die Einsatzmengen (g pro Waschflotte) sowie Testergebnisse folgen aus der Tabelle 2. Die Bestimmung der Remissionszunahme erfolgte bei 460 nm (Datacolor Elrepho 2000, Xenonlampe, UV-Sperrfilter 420 nm, BaSO<sub>4</sub> als Standard (100 %)).

Tabelle 2:

				1	. ]				
g		0,27	0,015				0,016		1,7,6
£		0,27	0,015			0,019			17,1
<b>.</b>		0,27	0,015			0,015			16,4
þ		0,27	0,015		0,037			·	16,6
ບ		0,27	0,015		0,015			-	16,2
Ъ		0,27	0,015	0,023				!	20,9
๙		0,27	0,015	0,015					19,0
Test-Nr.	Zusammensetzung:	Waschmittel	Pbmh	Aktivator aus Beispiel 1	Aktivator aus Beispiel 2	Aktivator aus Beispiel 4	Aktivator TAED (zum Vergleich)	Testanschmutzung: Tomatenketchup	% Remissions- zunahme

15

#### Beispiel 7

Die Bleichwirkung des Aktivators gemäß Beispiel 4 wurde an sechs Testanschmutzungen auf Baumwolle (Bandy-black-Lehm; WFK-BW: Tee, Curry, Rotwein, Kaffee, Tomatenketchup) im 5 Vergleich zu TAED im Launderometer (Atlas) getestet.

Temperatur:

60 °C

Zugabemengen: Waschmittel \*)

3,8 g/1

Pbmh

0,71 g/1

Aktivator

0,24 g/l

10 Flottenverhältnis:

1:20

Waschflotte:

200 ml

Waschzeit:

15 Min. (Laborwaschgerät)

Wasserhärte:

14 °d

Spülen:

3 x 30 s

Die aus sechs Testanschmutzungen ermittelte (arithmetisches Mittel) Bleichwirkung, angegeben als % Remissionszunahme (Meßbedingungen analog Beispiel 6), betrug

Aktivator 4:

18,1 %

TAED:

18,2 %

20

	* )	Waschmittelbestandteile	in	g/1	Flotte
		Alkylbenzolsulfonate		, 52	
		Fettalkoholethoxylate	C	,35	
		Seife	C	,10	
25		Zeolith A	1	., 52	
		Polycarboxylate	C	,18	
		Soda	0	76	
		Na- und Mg-silikate	0	,24	
		CMC	0	,06	
30		<pre>Hilfsstoffe (insgesamt)</pre>	. 0	,07	

16

#### Patentansprüche

 Verwendung von N-acylierten Pyroglutaminsäurederivaten der Formel (I)

5

oder allgemeinen Formel (II)

10

worin bedeuten:

15  $R^1$  Wasserstoff,  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl, Alkalimetall oder Ammonium,

R<sup>2</sup> linearer oder verzweigter gesättigter oder olefinisch ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 11 C-Atomen, dessen längste Kette durch eine oder mehrere Etherbrücken unterbrochen sein kann und der zusätzlich ein oder zwei Substituenten aus der Reihe Carboxy, C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkoxy,
-N((C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl)<sub>3</sub>+Cl<sup>-</sup>, Phenyl oder ein- oder zweifach substituiertes Phenyl aufweisen kann, oder Phenyl oder ein- oder zweifach substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, Carboxy, -SO<sub>3</sub>H, -CN, -N((C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl)<sub>3</sub>+Cl<sup>-</sup> oder -NO<sub>2</sub> sein können,

30

25

20

oder ein Rest der allgemeinen Formel (III)

5

30

wobei  $\mathbb{R}^1$  die vorgenannte Bedeutung hat und n für eine ganze Zahl zwischen 2 und 12 steht,

- als Aktivatoren für anorganische
  Persauerstoffverbindungen in wäßrigen Systemen,
  insbesondere in Bleich-, Reinigungs-, Wasch- und
  Desinfektionsflotten.
- Verwendung nach Anspruch 1,
   dadurch gekennzeichnet,
   daß zur Aktivierung die Verbindung der Formel (I), also
   Cyclo-[pyroglutamyl-pyroglutamyl], eingesetzt wird.
  - Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
- 20 daß zur Aktivierung N-Acetyl-pyroglutaminsäure oder N-Nonanoyl-pyroglutaminsäure oder ein Alkalisalz der genannten Säuren eingesetzt wird.
  - Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,
- 25 daß als Persauerstoffverbindung Wasserstoffperoxid, ein Perborat oder Percarbonat eingesetzt wird.
  - 5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zur Aktivierung von 1 Mol Aktivsauerstoff 0,05 bis 1 Mol Aktivator eingesetzt wird.

6. Bleich-, Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmittel, enthaltend eine anorganische Persauerstoffverbindung und einen Aktivator,

dadurch gekennzeichnet,

5 daß es als Aktivator ein N-acetyliertes Pyroglutaminsäurederivat der Formel (I)

10

oder allgemeinen Formel (II)

15

worin bedeuten:

- $R^1$  Wasserstoff,  $C_1$  bis  $C_4$ -Alkyl, Alkalimetall oder Ammonium,
- 20 olefinisch ungesättigter Kohlenwasserstoffrest mit 1
  bis 11 C-Atomen, dessen längste Kette durch eine
  oder mehrere Etherbrücken unterbrochen sein kann und
  der zusätzlich ein oder zwei Substituenten aus der
  Reihe Carboxy, C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkoxy,
  -N((C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl)<sub>3</sub>+Cl<sup>-</sup>, Phenyl oder ein- oder
- -N((C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl)<sub>3</sub>+Cl<sup>-</sup>, Phenyl oder ein- oder zweifach substituiertes Phenyl aufweisen kann, oder Phenyl oder ein- oder zweifach substituiertes Phenyl, wobei die Substituenten C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl, Carboxy, -SO<sub>3</sub>H, -CN, -N((C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)alkyl)<sub>3</sub>+Cl<sup>-</sup> oder -NO<sub>2</sub> sein können,

oder ein Rest der allgemeinen Formel (III)

5

wobei  $\mathbb{R}^1$  die vorgenannte Bedeutung hat und n für eine ganze Zahl zwischen 2 und 12 steht,

- 10 enthält.
  - 7. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es als Aktivator Cyclo-[pyroglutamyl-pyroglutamyl] enthält.
- 15 8. Mittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß es als Aktivator N-Nonanoyl-pyroglutaminsäure oder ein Alkalisalz der Säure enthält.
- Mittel nach einem der Ansprüche 6 bis 8,
   dadurch gekennzeichnet,
   daß es als anorganische Persauerstoffverbindung ein Perborat oder Percarbonat enthält und pro Mol Aktivsauerstoff 0,05 bis 1 Mol Aktivator.
  - 10. N-Nonanoyl-pyroglutaminsäure und deren Alkalisalze.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intel anal Application No
PCT/EP 94/02569

A. CLASSI	IFICATION OF SUBJECT MATTER C11D3/39		
		•	
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classification	cation and IPC	
B. FIELDS	SEARCHED		
Minimum d IPC 6	locumentation searched (classification system followed by classification C11D C07D	on symbols)	
		and the fields of the fields of	parched
Documentat	tion searched other than minimum documentation to the extent that st	icu documents are included in the lielus se	ar cricu
Electronic d	lata base consulted during the international search (name of data base	and, where practical, search terms used)	
C. DOCUM	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rel	evant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,O 427 224 (KAO CORPORATION)	15 Mav	1,3-6,8,
^	1991		9
	see page 2, line 33 - page 3, lin see page 5, line 33	e 26	
	see page 6, line 22 - line 35		Ì
A	JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL	SOCIETY,	1
,	vol.74, no.10, 24 May 1952, WASHI US	NGTON, DC	
	nages 2859 - 2864	. £	·
	J. A. KING ET. AL. 'The Reaction Glutamic Acid with Acetic Anhydri	ot de and	
	Pyridine'		
1	cited in the application		
	* page 2859, formula V * * page 2861, formula IX *		
j		-/	
		7	
X Fur	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	in annex.
1 '	ategories of cited documents:	"I" later document published after the in or priority date and not in conflict v	NITU THE MEDITION OF OUR
COUNTIE	nent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance	cited to understand the principle or invention	theory underlying the
"E" earlier	document but published on or after the international date	"X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot	nt he considered to
which	nent which may throw doubts on priority claim(s) or a is cited to establish the publication date of another	involve an inventive step when the c "Y" document of particular relevance; the carmot be considered to involve an	e claimed invention
O docum	on or other special reason (as specified) nent referring to an oral disclosure, use, exhibition or	document is combined with one or ments, such combination being obvi	more other such docu-
"P" docum	means ment published prior to the international filing date but than the priority date claimed	in the art. "&" document member of the same pate	
1	e actual completion of the international search	Date of mailing of the international	search report
7	7 November 1994	28.1	11.94
Name and	mailing address of the ISA	Authorized officer	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk		
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fan: (+31-70) 340-3016	Ketterer, M	

· 1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. July Application No PCT/EP 94/02569

C(Continue	PCT/ DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	PC1/EP 94/	/EP 94/02569		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	7.	dent to dele		
		R	devant to claim No.		
A	EP,A,O 399 584 (UNILEVER NV) 28 November 1990 see page 4, line 11 - line 20 see page 4, line 32, right-hand side of the fo	ormula	1,3-6,8, 9		
x	EP,A,O 135 444 (LABORATOIRES SEROBIOLOGIQUES S. A.) 27 March 1985 see page 6, line 30 see page 7, line 2 - line 3		10		
	(continuation of second sheet) (July 1992)				

1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte. onal Application No
PCT/EP 94/02569

Patent document cited in search report			Patent family member(s)	
EP-A-0427224	15-05-91	CA-A- US-A- JP-A-	2029433 5220051 3246263	09-05-91 15-06-93 01-11-91
EP-A-0399584	28-11-90	AU-B- AU-A- JP-A- US-A-	616356 5483990 3017197 5106528	24-10-91 15-11-90 25-01-91 21-04-92
EP-A-0135444	27-03-85	FR-A- JP-A-	2551751 60149559	15-03-85 07-08-85

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter shales Aktenzeichen

A RIA	SSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		PUI/EP 9	4/02569
ÎPK 6	C11D3/39			
1				
Nech der	Internationales Datastilessifikasias (IDV)			
	Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationale IERCHIERTE GEBIETE	n Klassifikation und der IPK		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
	erter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationss	mhole )		
IPK 6	C11D C07D	,,		
ĺ	<i>.</i> ⁺			
Recherchie	erte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichunger	n, soweit diese unter die reche	rchierten Gehie	te fallen
L				
Während d	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank	(Name der Datenbank und	evti. verwendet	e Suchbegriffe)
			•	
CAISW	EXEMPLE A MORRELLEME UNITED A COM-			
Kategorie*	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN			
readgone	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter An	gabe der in Betracht kommen	den Teile	Betr. Anspruch Nr.
Χ.	EP,A,O 427 224 (KAO CORPORATION	) 15 Mad		1 2 6 0
	1991			1,3-6,8,
	siehe Seite 2, Zeile 33 - Seite	3, Zeile		- ·
	26 siehe Seite 5, Zeile 33			
	siehe Seite 6, Zeile 22 - Zeile	35		
^	JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL Bd.74, Nr.10, 24. Mai 1952, WASH	SOCIETY,		1
ļ	US US	IINGTON, DC		
	Seiten 2859 - 2864			
	J. A. KING ET. AL. 'The Reaction	of		
ļ	Glutamic Acid with Acetic Anhydr Pyridine'	ride and		
1	in der Anmeldung erwähnt			
Ì	* page 2859, formula V *			
1	* page 2861, formula IX *			
		-/		
-		,		
χ Weite	re Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu	X Siehe Anhang Pate	ntfemilie	
entne	mnen  Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	ternal .		
'A" Veröffer	ntlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert.	oger dem Prioritätsdatu	m veröffentlich	internationalen Anmeldedatum it worden ist und mit der
E' Alteres D	cht als besonders bedeutsam anzusehen ist Okument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen	Erfindung zugrundeliege	iert, sondern ni inden Prinzips	ir zum Verständnis des der oder der ihr zugrundeliegenden
Anneig	ledatum veröffentlicht worden ist tlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-	"X" Veröffentlichung von be	sonderer Bedeu	itung; die beanspruchte Erfindung
anderen	i zu lasten, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt merden	erfinderischer Tätigkeit	beruhend betra	
SURRE(iii	nt)	kann nicht als auf erfind	erischer Tätigb	itung; die beanspruchte Erfindung eit beruhend betrachtet
	dichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, nutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	Veröffentlichungen dies diese Verbindung für ei	r Kategorie in	einer oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und
dem bea	dichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach inspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	"&" Veröffentlichung, die Mi	itglied derselbe	namenegemi ist n Patentfamilie ist
Datum des Al	bschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des inter	nationalen Rec	herchenberichts
7	November 1994	2	8. 11. 94	
			11. 57	
ame und Po	stanschrift der Internationale Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2	Bevollmächtigter Bedien	steter	
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,			
	Fax (+31-70) 340-3016	Ketterer,	M	

• 1

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte: males Aktenzeichen
PCT/EP 94/02569

	PC1/EP 94/02569		7 02303
C.(Fortsetz	mg) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kom	menden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,O 399 584 (UNILEVER NV) 28. November 1990 siehe Seite 4, Zeile 11 - Zeile 20 siehe Seite 4, Zeile 32, Formel ganz rechts		1,3-6,8, 9
<b>X</b>	EP,A,O 135 444 (LABORATOIRES SEROBIOLOGIQUES S. A.) 27. März 1985 siehe Seite 6, Zeile 30 siehe Seite 7, Zeile 2 - Zeile 3		10

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In .tionales Aktenzeichen
PCT/EP 94/02569

Im Recherchenbericht geführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung 09-05-91 15-06-93 01-11-91	
EP-A-0427224	15-05-91	01 CA-A- 2029433 US-A- 5220051 JP-A- 3246263			
EP-A-0399584	28-11-90	AU-B- AU-A- JP-A- US-A-	616356 5483990 3017197 5106528	24-10-91 15-11-90 25-01-91 21-04-92	
EP-A-0135444	27-03-85	FR-A- JP-A-	2551751 60149559	15-03-85 07-08-85	

			, i
•			